

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-38480
(P2000-38480A)

(43) 公開日 平成12年2月8日 (2000.2.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 21/00		C 0 8 L 21/00	4 J 0 0 2
B 6 0 C 1/00		B 6 0 C 1/00	A
	11/00		D
	11/14		Z
C 0 8 K 3/04		C 0 8 K 3/04	

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-328366	(71) 出願人	000006714 横浜ゴム株式会社 東京都港区新橋5丁目36番11号
(22) 出願日	平成10年11月18日 (1998. 11. 18)	(72) 発明者	網野 直也 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
(31) 優先権主張番号	特願平9-317123	(72) 発明者	山口 洋一 神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内
(32) 優先日	平成9年11月18日 (1997. 11. 18)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬 (外3名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		
(31) 優先権主張番号	特願平10-135702		
(32) 優先日	平成10年5月18日 (1998. 5. 18)		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

最終頁に続く

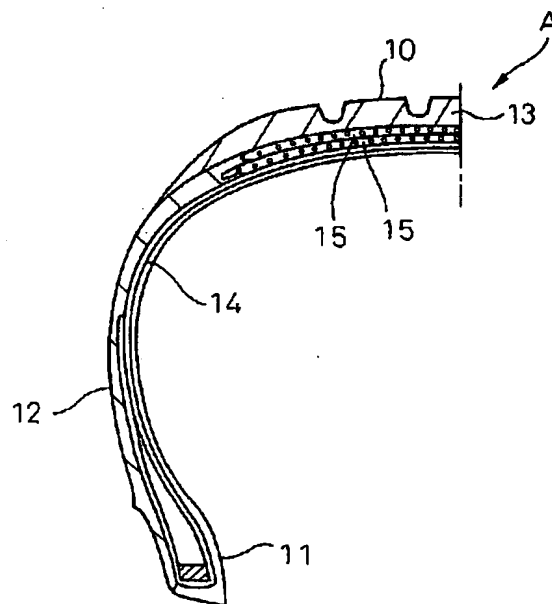
(54) 【発明の名称】 氷上摩擦力を高めたタイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤ

(57) 【要約】

【課題】 高い氷上摩擦力を示すタイヤトレッド用ゴム組成物及び空気入りタイヤを提供する。

【解決手段】 トレッド部がゴムに気体封入熱可塑性樹脂並びに短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーを配合したゴム組成物からなり、前記気体封入熱可塑性樹脂が、平均粒径5～300μmの弾力性ある気体封入熱可塑性樹脂であり、さらに、前記短繊維が実質的にトレッド部のブロック表面および側面に沿って配向するか、そして／又は前記硬質粒子がトレッド部中において三次元的に均一に分散した空気入りタイヤ。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジエン系ゴム100重量部と、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子1～20重量部と、短繊維並びにビッカース硬度35～1000及び平均粒径20～500 μ mの硬質粒子の少なくとも一種1～20重量部とを含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項2】 前記気体封入熱可塑性樹脂の中空状部分のゴムに対する体積比率が2～40%である請求項1に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項3】 前記ジエン系ゴムのガラス転移温度(T_g)の平均値が-55℃以下である請求項1又は2に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項4】 前記ジエン系ゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N₂ SA)70m²/g以上及びDBP吸油量105ml/100g以上のカーボンブラック20～80重量部並びに湿式シリカ0～50重量部を更に含んでなる請求項1、2又は3に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項5】 前記短繊維が0.1 μ m以上の平均直径及び50～5000 μ mの平均長を有する請求項1～4のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項6】 請求項1～5のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤのトレッド部に用い、かつ前記短繊維がトレッド部のブロック表面および側面に沿って配向するかそして／又は前記硬質粒子がトレッド部中に三次元的に均一に分散した空気入りタイヤ。

【請求項7】 ジエン系ゴムに、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を熱可塑性樹脂に封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を配合して膨張開始温度未満の温度で均一に混合し、得られた予備ゴム組成物を前記熱膨張性粒子の膨張開始温度以上の温度で加熱することによって膨張せしめて熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を中空状として平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂をゴム中に均一に分散させかつ短繊維並びにビッカース硬度35～1000及び平均粒径20～500 μ mの硬質粒子の少なくとも一種を配合するタイヤトレッド用ゴム組成物の製造方法。

【請求項8】 ジエン系ゴム100重量部と、熱により気化、分解または化学反応して気体を発生する液体または固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子1～50重量部と、重量平均分子量6,000～100,000でかつガラス転移温度(T_g)が-50℃以下の液状ポリマー5～55重量部を含んでなるタイヤ

トレッド用ゴム組成物。

【請求項9】 短繊維並びにビッカース硬度35～1000及び平均粒径20～500 μ mの硬質粒子の少なくとも一種1～20重量部とを更に含んでなる請求項8に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項10】 前記気体封入熱可塑性樹脂の中空状部分のゴムに対する体積比率が5～35%である請求項8又は9に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項11】 前記ジエン系ゴムのガラス転移温度(T_g)の平均値が-55℃以下である請求項8、9又は10に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項12】 前記ジエン系ゴム100重量部に対し、窒素吸着比表面積(N₂ SA)70m²/g以上およびDBP吸油量105ml/100g以上のカーボンブラック20～80重量部並びに湿式シリカ0～50重量部を更に含んでなる請求項8～11のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物。

【請求項13】 請求項8～12のいずれか1項に記載のタイヤトレッド用ゴム組成物をタイヤのトレッド部に用いた空気入りタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はタイヤトレッド用ゴム組成物に関し、更に詳しくは熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、気体封入熱可塑性樹脂並びに短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーをジエン系ゴムに配合したタイヤトレッド用ゴム組成物及びそれをトレッドに用いた水上摩擦力を高めた空気入りタイヤに関する。

【0002】

【従来の技術】ゴムに硬質異物や中空粒子を配合し、これによりゴム表面にミクロな凹凸を形成することによって氷の表面に発生する水膜を除去し、水上摩擦を向上させる手法が従来より数多く検討されているが、未だ十分なレベルには達していない。例えば、前記の硬質異物を配合する例としては、特開昭60-258235号公報(セラミック微粉末)、特開平2-274740号公報(植物の粉碎物)および特開平2-281052号公報(金属)等があるが、これらの手法では、ゴムの硬度が上昇し、ゴムのしなやかさが失われるため路面への追従性に劣るという問題があった。また、前記の中空粒子を配合する事例としては、特開平2-170840号公報、特開平2-208336号公報および特開平4-5543号公報等があるが、これらの手法では、同様にゴムの硬度が上昇し、あるいはその混合中に中空粒子が破壊されるという問題があった。

【0003】かかる状況下に、我々は先きに、ジエン系ゴムに対し、平均粒径が5～300 μ mの弾力性のある

気体封入熱可塑性樹脂粒子を配合して氷上摩擦力を高めたタイヤトレッド用ゴム組成物を開発した。この気体封入熱可塑性樹脂配合ゴムは、トレッド表面に凹凸を形成し、効率良く水膜を除去する作用を有し、また、弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂を配合するため、ゴムの硬度が上昇することなくゴムのしなやかさが保たれ、高い氷上摩擦力を示す空気入りタイヤが得られる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記気体封入熱可塑性樹脂は高い氷上摩擦力を示すものの、タイヤのブロック剛性を低下させるため、タイヤにした場合に、ブロックが倒れやすく、十分な接地が得られないという新たな問題があることが判明した。従って、本発明の目的はタイヤのブロックを補強することにより、氷上摩擦力を更に高めたタイヤトレッド用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【0005】本発明の目的は、また、前述の従来技術の問題点を悉く解消することを目的として、軽くて、ゴムの硬度が上昇することなくゴムのしなやかさが保たれると共に氷に対する引掻き効果を発揮して、水膜を除去しつつ氷面へのスパイク効果をも併せもたせることにより、氷上摩擦力を一段と高めたタイヤトレッド用ゴム組成物およびそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【0006】本発明の目的は、更に氷上摩擦力を高めると共に軟化剤の移行をおさえて高い氷上摩擦力を長期にわたって維持することができるタイヤトレッド用ゴム組成物及びそれを用いた空気入りタイヤを提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、ジエン系ゴム100重量部と、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子1～20重量部と、短繊維並びにビッカース硬度35～1000及び平均粒径20～500 μ mの硬質粒子の少なくとも一種1～20重量部とを含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物が提供される。

【0008】本発明に従えば、また、ジエン系ゴム100重量部と、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子1～20重量部と、短繊維並びにビッカース硬度35～1000及び平均粒径20～500 μ mの硬質粒子の少なくとも一種1～20重量部とを含んでなるゴム組成物をトレッド部に用い、かつ前記短繊維がトレッド部のブロック表面及び側面に沿って配向する

か、そして／又は前記硬質粒子がトレッド部中に三次元的に均一に分散した空気入りタイヤが提供される。

【0009】本発明に従えば、ジエン系ゴム100重量部と、熱により気化、分解または化学反応して気体を発生する液体または固体を封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子をゴム加硫時の熱によって膨張せしめて中空状とした、平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子1～50重量部と、重量平均分子量6,000～100,000でかつガラス転移温度(T_g)が-50℃以下の液状ポリマー5～55重量部を含んでなるタイヤトレッド用ゴム組成物及びそれをトレッドに用いた空気入りタイヤが提供される。

【0010】本発明に従えば、更に、ジエン系ゴムに、熱により気化、分解または化学反応して気体を発生する液体または固体を熱可塑性樹脂に封入した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を配合して膨張開始温度未満の温度で均一に配合し、得られた予備ゴム組成物を前記熱膨張性粒子の膨張開始温度以上の温度で加熱することによって膨張せしめて熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を中空状として平均粒径5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂をゴム中に均一分散させ、かつ所定量の、短繊維、ビッカース硬度35～1000、平均粒径20～500 μ mの硬質粒子及び／又は液状ポリマーを配合するタイヤトレッド用ゴム組成物並びにそれをトレッドに用いた空気入りタイヤが提供される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、図を参照して本発明の構成につき詳しく説明する。図1は本発明の空気入りタイヤの一例の子午線方向半断面説明図である。この図1において、本発明の空気入りタイヤAは、左右一対のビード部11、11とこれらビード部11、11に連結する左右一対のサイドウォール部12、12とこれらサイドウォール部12、12間に配されるトレッド部13からなる。左右一対のビード部11、11間にはカーカス層14が装架されており、トレッド部13においては、この外周を取り囲むようにベルト層15が配置されている。10はトレッド表面である。本発明においては、トレッド部13がゴムと気体封入熱可塑性樹脂及び短繊維から構成される。

【0012】本発明によれば、平均粒径が5～300 μ mの弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂粒子を、前記短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーと共に、加硫ゴムマトリックス中に均一分散させて、空気入りタイヤのトレッド用ゴム組成物を得ることができる。このゴム組成物は、ゴム材に予め熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体あるいは固体を内包した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を、所定量の、前記短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーと共に、配合して、先ず膨張開始温度未満の温度で均一に混練して予備ゴム組成物となし、次いでその予備ゴム組成物をその中に含まれる熱膨

張性熱可塑性樹脂粒子が膨張開始温度以上になる温度で加硫せしめることにより、その熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を膨張させて膨張中空体粒子とし、この膨張中空体粒子である気体封入熱可塑性樹脂粒子が、前記短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーと共に、加硫ゴムマトリックス中に均一分散された空気入りタイヤトレッド用ゴム組成物を得る。

【0013】本発明で使用される気体封入熱可塑性樹脂粒子は、熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体を熱可塑性樹脂に内包した熱膨張性熱可塑性樹脂粒子を、その膨張開始温度以上の温度、通常140～190℃の温度で加熱して膨張させて、その熱可塑性樹脂からなる外殻中に気体を封じ込めたもので、この気体封入熱可塑性樹脂粒子は好ましくは真比重0.1以下で平均粒径が10～200μm、更に好ましくは30～150μmである。

【0014】得られた気体封入熱可塑性樹脂粒子の中空状部分がゴムに占める体積比率は、好ましくは2～40%、更に好ましくは5～35%、特に好ましくは10～30%、最も好ましくは10～25%である。この体積比率が小さ過ぎると、氷上摩擦力が十分に向上しない。逆に大き過ぎると耐摩耗性が著しく悪化し、実用性に欠くおそれがあるので好ましくない。

【0015】このような熱膨張性熱可塑性樹脂粒子（膨張性粒子）としては、現在、スウェーデンのEXPAN CEL社より商品名「エクспанセル091DU-80」または「エクспанセル092DU-120」等として、あるいは松本油脂社より商品名「マツモトマイクロスフェアF-85」または「マツモトマイクロスフェアF-100」等として市販されている。

【0016】前記気体封入熱可塑性樹脂粒子の外殻成分を構成する熱可塑性樹脂は、その膨張開始温度が100℃以上、好ましくは120℃以上で、最大膨張温度が150℃以上、好ましくは160℃以上のものが好ましい。そのような熱可塑性樹脂としては、例えば、（メタ）アクリロニトリルの重合体、また（メタ）アクリロニトリル含有量の高い共重合体が好適に用いられる。その共重合体の場合の相手側モノマー（コモノマー）としては、ハロゲン化ビニル、ハロゲン化ビニリデン、スチレン系モノマー、（メタ）アクリレート系モノマー、酢酸ビニル、ブタジエン、ビニルピリジン、クロロプレン等のモノマーが用いられる。なお、上記の熱可塑性樹脂は、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、1,3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、アリル（メタ）アクリレート、トリアリルホルマール、トリアリルイソシアヌレート等の架橋剤で架橋可能にさせていてもよい。架橋形態については、未架橋が好ましいが、熱可塑性樹脂としての性質を損わない程

度に部分的に架橋していてもかまわない。

【0017】また、前記の熱により気化、分解又は化学反応して気体を発生する液体又は固体としては、例えば、n-ペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ブタン、イソブタン、ヘキサン、石油エーテルの如き炭化水素類、塩化メチル、塩化メチレン、ジクロロエチレン、トリクロロエタン、トリクロロエチレンの如き塩素炭化水素のような液体、または、アゾジカーボンアミド、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、アゾビスイソブチロニトリル、トルエンスルホニルヒドラジド誘導体、芳香族スクシニルヒドラジド誘導体のような固体が挙げられる。

【0018】本発明に係る空気入りタイヤのトレッド部に用いられるゴム成分としては、例えば、天然ゴム（NR）、各種ブタジエンゴム（BR）、各種スチレン-ブタジエン共重合体ゴム（SBR）、ポリイソプレンゴム（IR）、アクリロニトリルブタジエンゴム（NBR）、クロロプレンゴム（CR）、エチレン-プロピレンジエン共重合体ゴム（EPDM）、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブレン-ブタジエン共重合体ゴム等のジエン系ゴムが挙げられる。これらのゴムは、単独又は混合物として用いられ、本発明のタイヤトレッドとして使用する場合には、その低転動抵抗と耐摩耗性、低温性能を両立させて向上させるために、ガラス転移温度（Tg）が平均値で-55℃以下のものを使用することが好ましく、更に好ましいTgは平均値で-60～-100℃である。

【0019】本発明の空気入りタイヤのトレッド部用ゴム組成物には上記ゴム及び気体封入熱可塑性樹脂に加えて短繊維、硬質粒子及び／又は液状ポリマーを配合する。短繊維を用いる場合には、短繊維は、実質的にトレッド部のブロック表面及び側面に沿って配向していることが必要である。即ち、本発明では、この短繊維がトレッド部13のブロック表面および側面に沿って配向している。短繊維の配向の様子を図2および図3に示す。図2は本発明の空気入りタイヤの一例のトレッド部の平面視説明図、図3はそのK-K'線断面図である。図2および図3に示すように短繊維17は、トレッド部13のブロック16の表面aおよび側面bに沿ってタイヤ周方向EE'に配向している。

【0020】このような短繊維の配向を得るためには、トレッド部13の押出成形に際して、ある程度の長／径比を持った繊維はマトリックスであるゴムの流れ方向に並ぶ傾向があることを利用する。このような傾向は、タイヤが加硫される時、モールドの突起部によって未加硫トレッドゴムがモールドに沿って流れ、結果としてモールド突起部に沿って短繊維17が配向する。これにより、トレッド部13のブロック16の表面aおよび側面bに沿って短繊維17が配向することになる。ただし、

短繊維17は、その長さが短すぎると、トレッドゴム中でランダムに配列し、配向が行われないことになる。

【0021】このように表面aおよび側面bに短繊維17を配向させたブロック16は、ブロック全体の剛性は著しく高いが配向方向と直角方向、すなわち表面から内部方向への弾性率はそれ程高くないという弾性率の異方性が発現する。この異方性の発現により凝着効果の高い軟質ベースゴムのブロック剛性が補強でき、ブロックエッジ効果とゴムの凝着効果が最大限に両立できるため、氷雪路での性能はむしろ一般路での性能をも向上させることができる。このため、本発明では、ブロック周方向の動的ヤング率 E_1 とブロック径方向の動的ヤング率 E_2 とが、次の(1)式および(2)式を満足するように短繊維17の配向を行うことが好ましい。

$$\text{【0022】 } 1.03 \leq E_1 / E_2 \cdots (1)$$

$$3 \text{ [MPa]} \leq E_2 \leq 20 \text{ [MPa]} \cdots (2)$$

【0023】前記短繊維は平均直径0.1 μm 以上で平均長が50~5000 μm であるのが好ましい。更に好ましくは、それぞれ、0.1~50 μm 及び100~2000 μm で、長さ/径の比が10~1000であるのが好ましく、更に好ましくは100~1000である。かかる短繊維は例えば綿、絹などの天然繊維、セルロース系繊維、ナイロン繊維に代表されるポリアミド系繊維、ポリエステル系繊維、ビニロン等のポリビニルアルコール系繊維などの化学繊維、カーボン繊維等の無機繊維を用いることができる。好ましくはレーヨン等のセルロース系の短繊維がよい。スチール短繊維、銅系金属短繊維等の金属短繊維を用いてもよい。更に、ゴムへの分散性を高める為に表面処理をほどこしたものや、SBR、NR等にあらかじめ分散させたマスターバッチの状態のものを使用することが好ましい。

【0024】本発明の空気入りタイヤのトレッド部用ゴム組成物に含まれる気体封入熱可塑性樹脂は、好ましくはゴム100重量部に、気体封入熱可塑性樹脂1~20重量部、更に好ましくは2~15重量部である。また短繊維はジエン系ゴム100重量部に対し短繊維1~20重量部、更に好ましくは1~10重量部を配合する。

【0025】本発明で使用される硬質粒子は、氷に対する引掻き効果をねらって配合するものであり、その意味でこの硬質粒子は氷(ビッカース硬度 $H_v=30$)より硬く、アスファルト($H_v=1000$)より柔らかいビッカース硬度35~1000、好ましくは40~800のもので、またその平均粒径が20~500 μm 、好ましくは40~200 μm のものが用いられる。硬質粒子の粒径が20 μm 未満であると前記の水への引掻き効果が十分でなく、また、500 μm 超であると氷面上での実接地面積が小さくなりすぎて氷上摩擦力が小さくなり好ましくない。

【0026】また、本発明に用いられる前記硬質粒子の素材としては、前記の硬度範囲にあるものであればい

れを用いてもよいが、中でもウッドセラミックス粒子、活性炭粒子等の炭素質粉体、ナイロン樹脂、ポリエチレン樹脂、フェノール樹脂等の硬質合成樹脂粒子、アルミニウム、銅、鉄等の金属粉体、方解石、ホタル石等の鉱物粉体またはこれらの混合物等を有効に使用することができる。

【0027】本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物中に配合する硬質粒子の配合量は、ジエン系ゴム100重量部に対して、好ましくは硬質粒子が1~20重量部、更に好ましくは1~10重量部とする。これらの範囲外の配合量では、いずれも所望の作用効果が十分に得られない。

【0028】本発明に係るタイヤトレッド用ゴム組成物中に配合する液状ポリマー(軟化剤)は、重量平均分子量6000~100000、好ましくは8,000~80,000でかつ T_g が -50°C 以下、好ましくは -120°C ~ -55°C の液状ポリマー(好ましくは液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン)である。

【0029】気体封入熱可塑性樹脂配合ゴムは、トレッド表面に凹凸を形成し、効率良く水膜を除去する。また、弾力性のある気体封入熱可塑性樹脂を配合するため、ゴムの硬度が上昇することもなくゴムのしなやかさが保たれ、高い氷上摩擦力を示す。しかしながら、本発明によれば、ゴムの硬度は経時変化によって上昇する。その主な理由は、軟化剤のタイヤ内部への移行、或いは、大気中への拡散である。そこで、移行・拡散性の低い液状ポリマーを配合する事により経時変化を抑制することができる。

【0030】本発明に係る空気入りタイヤのトレッド用ゴム組成物には、通常当該ゴム組成物に配合される補強剤としてのカーボンブラックまたはカーボンブラックおよびシリカを配合することができる。本発明のタイヤトレッド用ゴム組成物に使用するカーボンブラックとしては、 N_2 SA(窒素吸着比表面積)が70 m^2/g 、DBP吸油量が105 $\text{ml}/100\text{g}$ 以上であるものが好ましく、更に N_2 SAが80~200 m^2/g 、DBP吸油量が110~150 $\text{ml}/100\text{g}$ であるものが一層好ましい。この値が低過ぎると引張強さ、モジュラスなどが低くなるので好ましくなく、逆に高過ぎると N_2 SAでは発熱量が大きくなるので好ましくなく、DBP吸油量ではカーボンとして製造が難しいので好ましくない。また、シリカとしては、湿式シリカ、乾式シリカあるいは表面処理シリカなどが使用される。そのうち、湿式シリカを用いるのが好ましい。これら補強剤の配合量としては、ゴム100重量部に対して、カーボンブラックが20~80重量部、シリカが0~50重量部使用される。シリカが使用されなくてもよく、使用する場合は、 $\tan \delta$ のバランスが改良される範囲の配合量で用いるのが良く、これが多過ぎると電気伝導度が低下し、また補強剤の凝集力が強くなり、混練中の分散が不充分とな

るので好ましくない。

【0031】本発明に係る空気入りタイヤのトレッドを構成するゴム組成物には、更に、通常の加硫または架橋剤、加硫または架橋促進剤、各種オイル、老化防止剤、充填剤、可塑化剤、軟化剤、その他当該ゴム用に一般的に配合されている各種配合剤を配合することができる。これら添加剤の配合量も本発明の目的に反しない限り、従来の一般的な配合量とすることができる。

【0032】本発明の空気入りタイヤのトレッド部用ゴム組成物における熱膨張性熱可塑性樹脂粒子の混練および予備成形は、膨張開始温度未満の温度、好ましくはその膨張開始温度よりも10℃以上低い温度、更に好ましくは15℃以上低い温度で行われる。そうでないと、該熱膨張性樹脂粒子がこの段階で一部膨張してしまい、次の工程で膨張した粒子が潰れてしまうおそれがある。混練および予備成形後は、その予備成形物をその中に含まれる熱膨張性樹脂粒子が膨張開始温度以上になる温度で加熱成形することにより熱膨張性樹脂粒子を膨張させて気体封入熱可塑性樹脂粒子となす。この時の加熱成形温度は、十分な膨張を達成すると共にゴム剤の最適の物性が得られるように、熱膨張性樹脂粒子の最大膨張温度 T_{max} の $\pm 20^\circ\text{C}$ （好ましくは $T_{max} - 20^\circ\text{C} \sim T_{max} + 5^\circ\text{C}$ ）の範囲内の温度で行うと良い。なお、前記加熱時にマトリックスを構成するゴム組成物は加硫されて硬化する。また、この熱膨張性樹脂粒子が膨張して気体封入熱可塑性樹脂粒子となっても、膨張の前後でそれ自身の重量は僅かしか変化しない。

【0033】前記の加熱加硫成形によって、加硫ゴムからなるマトリックス中に粒径が5～300 μm のミクロの大きさの球殻状の気体封入熱可塑性樹脂粒子が三次元的に均一に分散配置した構造のゴム成形物を得ることができる。このようにして得られた構造のタイヤトレッド用ゴム組成物は、その構造、物性からして、これをタイヤとして使用するとき、トレッド部が摩耗するに従い配合された気体封入熱可塑性樹脂が表面に現われ、それが凸部を形成すると共に、一部の該気体封入熱可塑性樹脂が脱落するため凹部も形成され、それによって効率良く

水膜が除去されて実接地性が向上し、また氷上摩擦性能が向上する。また、弾力製のある気体封入熱可溶性樹脂を配合したため、タイヤゴムの硬度が上昇することもなく、そのしなやかさは保持される。

【0034】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものではないことは言うまでもない。

【0035】実施例1～7及び比較例1～7

サンプルの調製

16リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて、加硫促進剤、硫黄、中空ポリマーを除くゴム、カーボンブラック等の配合剤を5分間混合し、マスターバッチを作製した。このマスターバッチを室温まで冷却した後、このマスターバッチと残りの配合剤を16リットルの密閉式バンバリーミキサーで混合し、ゴムの温度が110℃に達した時点で放出した。一方、前記ゴム組成物を室温まで冷却した後、口径3.5インチの押出機にて、ヘッド温度92℃にて押出し、トレッドを作製した。このトレッドから作製したグリーンタイヤ（未加硫成型タイヤ）を金型に入れ、165℃の温度で15分間加硫し、サイズ185/65R14の試験タイヤを作製し、氷上制動試験に供した。氷上制動試験方法は、以下の通りであり、結果を表Iに示す。

【0036】1) 中空ポリマー体積比率(%)：中空ポリマーを除いたゴムの比重 ρ と中空ポリマー配合ゴムの比重 ρ' から、 $(1 - \rho' / \rho) \times 100$ により計算する。なお、比重 ρ 及び ρ' はJIS K 0061の5.1の天びん法によって測定した。

2) 氷上制動試験：各試験タイヤ4本を排気量1800ccの乗用車に装着し、外気温-5℃の氷板路面上で、初速度40km/hからの制動距離を測定した。なお、距離を指数化して示し（比較例1のものを100とする）、数値の小さいもの程優れていることを示す。

【0037】

【表1】

表 1

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
配合 (重量部)					
RSS#3 (天然ゴム)	50	50	50	50	50
NIPOL 1220* ¹	50	50	50	50	50
SHOBLACK N220 * ²	55	55	55	55	55
SANTOFLEX 6PRD* ³	1	1	1	1	1
酸化亜鉛 3号* ⁴	3	3	3	3	3
ステアリン酸* ⁵	1	1	1	1	1
アロマオイル* ⁶	30	30	30	30	30
SANTOCURE NS* ⁷	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫 黄* ⁸	2	2	2	2	2
マツモトマイクロスフェア-F-100* ⁹	—	—	—	—	—
エクспанセル091DU-80* ¹⁰	—	—	—	—	5
エクспанセル091DE-80* ¹¹	—	—	—	5	—
UBESHP-HA1060 * ¹²	—	3	—	—	—
サントウェブ-DX* ¹³	—	—	3	—	—
中空ポリマー体積比率 (%)	0	0	0	4.74	8.50
制動距離 (指数)	100	96	97	98	89

*1 : NIPOL 1220 : 日本ゼオン (株) 製、ポリブタジエンゴム

(ガラス転移温度 -101°C)*2 : SHOBLACK N220 : 昭和キャボット (株) 製カーボンブラック、
($\text{N}_2\text{SA} : 111 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、DBP 吸油量 $: 111 \text{ ml} / 100 \text{ g}$)

*3 : SANTOFLEX 6PRD : FLEXSIS 製老化防止剤

*4 : 酸化亜鉛 3号 : 正同化学工業 (株) 製

*5 : ステアリン酸 : 日本油脂 (株) 製

*6 : アロマオイル : 富士興産 (株) 製

*7 : SANTOCURE NS : FLEXSIS 製加硫促進剤

*8 : (株) 軽井沢精練所製硫黄

*9 : マツモトマイクロスフェア-F-100 : 松本油脂製膨張性粒子

(膨張開始温度 138°C 、最大膨張温度 183°C)

*10 : エクспанセルDU091-80 : EXPANCEL製膨張性粒子

(膨張開始温度 122°C 、最大膨張温度 176°C)

*11 : エクспанセルDE091-80 : EXPANCEL製膨張性粒子

*12 : UBESHP-HA1060 : 宇部興産 (株) 製 6 ナイロン繊維/天然ゴム

/ポリエチレンマスターバッチ (直径 $0.3 \mu\text{m}$ 、長さ $120 \mu\text{m}$)

*13 : サントウェブ-DX : FLEXSIS 製セルローズ繊維/SBR マスターバッチ

(直径 $12 \mu\text{m}$ 、長さ $1500 \mu\text{m}$)

【0038】

【表2】

表 1 (つづき)

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6
配合 (重量部)						
RSS#3 (天然ゴム)	50	50	50	50	50	50
NIPOL 1220* ¹	50	50	50	50	50	50
SHOBLACK N220 * ²	55	55	55	55	55	40
NIPSIL AQ* ¹⁴	—	—	—	—	—	15
SANTOFLEX 6PRD* ³	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛 3号* ⁴	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸* ⁵	1	1	1	1	1	1
アロマオイル* ⁶	30	30	30	30	30	30
SANTOCURE NS* ⁷	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫 黄* ⁸	2	2	2	2	2	2
マツモトマイクロスフェア -F-100* ⁹	—	—	5	—	—	—
エクспанセル091DU-80* ¹⁰	5	5	—	10	10	10
エクспанセル091DE-80* ¹¹	—	—	—	—	—	—
UBESHP-HA1060 * ¹²	3	—	3	3	5	3
サントウェブ-DX* ¹³	—	3	—	—	—	—
中空ポリマー体積比率 (%)	8.35	8.41	8.49	19.25	19.11	17.89
制動距離 (指数)	80	82	79	73	70	73

*1~*13 : 表 I の脚注参照

*14 : 日本シリカ工業製湿式シリカ

【0039】

【表3】

表 I (つづき)

	比較例 6	比較例 7	実施例 7
配合 (重量部)			
NIPOL 1502 ^{*11}	100	100	100
SHOBLACK N220 ^{*1}	55	55	55
SANTOFLEX 6PRD ^{*2}	1	1	1
酸化亜鉛 3号 ^{*3}	3	3	3
ステアリン酸 ^{*4}	1	1	1
アロマオイル ^{*5}	30	30	30
SANTOCURE NS ^{*7}	1.5	1.5	1.5
硫黄 ^{*8}	2	2	2
エクспанセル091DU-80 ^{*9}	—	10	10
UBESHP-HA1060 ^{*10}	—	—	3
中空ポリマー体積比率 (%)	0	19.1	18.9
制動距離	116	98	92

*1～*10: 表 I の脚注参照。

*11: NIPOL 1502 日本ゼオン製スチレンブタジエンゴム (Tg=-51℃)

【0040】標準例1、実施例8～14および比較例8～13

サンプルの調製

16リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて、加硫促進剤、硫黄、中空ポリマーを除くゴム、カーボンブラック等の配合剤を5分間混合し、マスターバッチを作製した。このマスターバッチを室温まで冷却した後、このマスターバッチと残りの配合剤を16リットルの密閉式バンバリーミキサーで混合し、ゴムの温度が110℃に達した時点で放出した。一方、前記ゴム組成物を室温

まで冷却した後、口径3.5インチの押出機にて、ヘッド温度92℃にて押出し、トレッドを作製した。このトレッドから作製したグリーンタイヤ（未加硫成型タイヤ）を金型に入れ、165℃の温度で15分間加硫し、サイズ185/65R14の試験タイヤを作製し、氷上制動試験に供した。氷上制動試験方法は、前述のとおりであり、結果を表IIに示す。

【0041】

【表4】

表 II

	標準例 1	比較例 8	比較例 9	比較例 10	比較例 11	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
配合 (重量部)											
RSS#3 ^{*1}	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
NIPOL 1220 ^{*1}	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
SHOBLACK N220 ^{*1}	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
SANTOFLEX 6PPD ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛 3号 ^{*1}	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル ^{*1}	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
SANTOCURE NS ^{*1}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄 ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
マツモトマイクロスフェア F100 ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—	5	—	—	—
エクспанセル091DU-80 ^{*1}	—	—	—	5	5	5	5	—	10	10	5
塩化ビニリデン粒子 ^{*2}	—	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—
ナイロン粒子 ^{*3}	—	3	—	—	—	3	—	—	—	—	1.5
ウッドセラミックス粒子 ^{*4}	—	—	3	—	—	—	3	3	3	5	—
UBESHP-HA 1060 ^{*5}	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
中空ポリマー体積比率 (%)	0	0	0	8.50	8.42	8.40	8.39	8.46	19.22	19.17	8.21
制動距離 (指数)	100	97	91	89	89	84	76	77	70	72	74

*1: 表 I 脚注参照

*2: 塩化ビニリデン粒子: ポリ塩化ビニリデン樹脂 (Hv=17) を粉砕し、100μmと45μmのふるいで分粒。

*3: ナイロン粒子: ナイロン66樹脂 (Hv=40) を粉砕し、100μmと45μmのふるいで分粒。

*4: ウッドセラミックス粒子: 木質材料 100重量部にフェノール樹脂 100重量部を含まれた後、無酸素雰囲気中 800℃

*5: 宇部興産 (株) 製6ナイロン繊維/天然ゴム/ポリエチレンマスターバッチ (直径 0.3μm、長さ 120μm)

【0042】

【表5】

表 II (続き)

(配合)	比較例12	比較例13	実施例14
NIPOL 1502* ¹	100	100	100
SHOBLACK N220 * ¹	55	55	55
SANTOFLEX 6PPD* ¹	1	1	1
酸化亜鉛3号* ¹	3	3	3
ステアリン酸* ¹	1	1	1
アロマオイル* ¹	30	30	30
SANTOCURE NS* ¹	1.5	1.5	1.5
硫黄* ¹	2	2	2
エクспанセル091DU-80* ¹		5	5
ウッドセラミックス粒子* ¹			3
中空ポリマー体積比率 (%)	0	8.53	8.41
制動距離 (指数)	111	93	84

*1: 表II脚注参照

【0043】実施例15~22及び比較例14~19
サンプルの調製

16リットルの密閉式バンバリーミキサーを用いて、表IIIに示す配合で加硫促進剤、硫黄、中空ポリマーを除くゴム、カーボンブラック等の配合剤を5分間混合し、マスターバッチを作製した。このマスターバッチを室温まで冷却した後、このマスターバッチと残りの配合剤を

16リットルの密閉式バンバリーミキサーで混合し、ゴムの温度が110℃に達した時点で放出した。得られたゴム組成物のICE-μ(氷上摩擦試験)及び80℃のオープン中で96時間老化させた後の老化ICE-μを測定して結果を表IIIに示す。

【0044】

【表6】

表 III

	比較例 14	比較例 15	比較例 16	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
配合 (重量部)							
RSS#3* ¹	50	50	50	50	50	50	50
NIPOL 1220* ¹	50	50	50	50	50	50	50
NIPOL 1502* ¹	—	—	—	—	—	—	—
SHOBLACK N220* ¹	55	55	55	55	55	55	55
SANTOFLEX 6PPD* ¹	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛3号* ¹	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸* ¹	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル* ¹	30	30	10	10	10	10	0
SANTOCURE NS* ¹	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄* ¹	2	2	2	2	2	2	2
マツモトマイクロスフェア -P-100* ¹	—	—	—	—	5	—	—
エクспанセル091DU-80* ¹	—	5	—	5	—	—	5
エクспанセル091DE-80* ¹	—	—	—	—	—	5	—
RICON 154* ²	—	—	—	—	—	—	—
POLYOIL 130* ⁴	—	—	20	20	20	20	30
UBESHP-HA 1060* ⁵	—	—	—	—	—	—	—
ウッドセラミックス粒子* ⁶	—	—	—	—	—	—	—
ICE-μ (指数)	100	111	103	115	113	105	117
老化ICE-μ (指数)	92	98	98	110	109	101	115

【0045】

【表7】

表 III (つづき)

	比較例 17	比較例 18	比較例 19	実施例 19	実施例 20	実施例 21	実施例 22
配合 (重量部)							
RSS#3 ^{*1}	50	—	—	—	50	50	50
NIPOL 1220 ^{*1}	50	—	—	—	50	50	50
NIPOL 1502 ^{*2}	—	100	100	100	—	—	—
SHDBLACK N220 ^{*1}	55	55	55	55	55	55	55
SANTOPLEX 6PPD ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1
酸化亜鉛 3号 ^{*1}	3	3	3	3	3	3	3
ステアリン酸 ^{*1}	1	1	1	1	1	1	1
アロマオイル ^{*1}	30	30	30	30	10	10	10
SANTOCURE NS ^{*1}	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
硫黄 ^{*1}	2	2	2	2	2	2	2
マツモトマイクロスフェア -F-100 ^{*1}	5	—	—	—	—	—	—
エクспанセル091DU-80 ^{*1}	5	—	5	5	5	5	5
エクспанセル091DE-80 ^{*1}	—	—	—	—	—	—	—
RICON 154 ^{*3}	20	—	—	—	—	—	—
POLYOIL 130 ^{*4}	—	—	—	20	20	20	20
UBBSHP-HA 1060 ^{*5}	—	—	—	—	1.5	—	1.5
ウッドセラミックス粒子 ^{*6}	—	—	—	—	—	1.5	1.5
ICE- μ (指数)	104	88	102	105	120	119	124
老化ICE- μ (指数)	98	79	89	101	115	114	120

【0046】表III 脚注

*1: 表I 脚注参照

*2: NIPOL 1502: 日本ゼオン (株) 製スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR)、Tg=-51℃

*3: RICON-154: RICON RESIN製液状ポリブタジエンゴム Tg:-17℃、Mw: 13000

*4: POLYOIL 130: HULS製液状ポリブタジエンゴム Tg:-82℃、Mw: 16000

*5: 宇部興産 (株) 製6ナイロン繊維/天然ゴム/ポリエチレンマスターバッチ (直径0.3 μ m、長さ120 μ m)*6: ウッドセラミックス粒子: 木質材料100重量部にフェノール樹脂100重量部を含浸した後、無酸素雰囲気中800℃で4時間焼成後、粉碎し100 μ mと45 μ mのふるいで分粒。(Hv=100)【0047】氷上摩擦試験 (ICE- μ) は以下の通り行なった。氷上摩擦試験は温度制御された恒温室内に設置された氷面上にゴム試験片を一定荷重で押し付け、一定速度で滑らせる時の抵抗 (摩擦力) を検出することによって行われ、実施例、比較例に示した氷上摩擦試験条件は、氷温-3℃、速度20km/h、接地圧3kg/cm²である。なお、結果は、対比となる比較例14の老化前

の値を100とした指数で表示し、数値が大きいほど摩擦係数が高いことを示す。

【0048】

【発明の効果】表Iの結果からもみられるように、本発明に従ってジエン系ゴムに所定の気体封入熱可塑性樹脂粒子並びに短繊維又は硬質粒子を配合したゴム組成物から得られる空気入りタイヤは、従来のものに比して、氷上摩擦力が優れていることが明らかである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の空気入りタイヤの一例の子午線方向半断面説明図である。

【図2】本発明の空気入りタイヤの一例のトレッド部の平面視説明図である。

【図3】図2におけるK-K'線断面図である。

【符号の説明】

10…トレッド表面

11…ビード部

12…サイドウォール

13…トレッド部

14…カーカス層

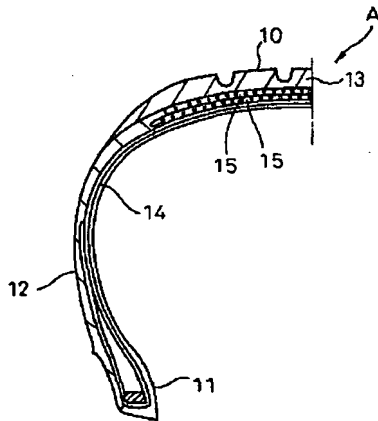
15…ベルト層

16…ブロック

17…短繊維

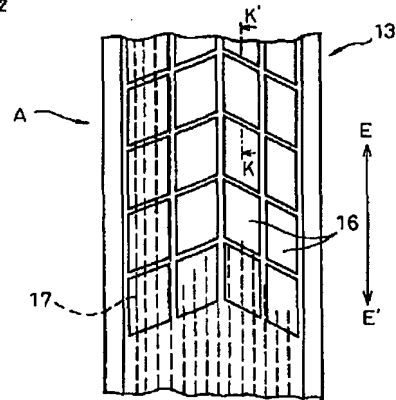
【図1】

図 1



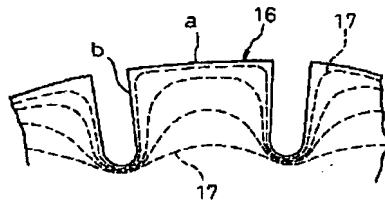
【図2】

図 2



【図3】

図 3



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

C08K 3/36
7/02
7/22

識別記号

F I

C08K 3/36
7/02
7/22

キーワード(参考)

(72)発明者 大尾 雅義

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株
式会社平塚製造所内

Fターム(参考) 4J002 AB013 AC011 AC021 AC031

AC061 AC071 AC081 AC091
BB034 BB151 BE023 BG102
BG112 CC034 CF003 CL003
CL004 DA016 DA038 DA039
DA076 DA078 DA088 DA098
DC006 DD038 DE238 DJ008
DJ019 EA017 EB027 EQ017
EQ027 ES007 EV287 FA043
FA046 FA084 FA088 FA102
GN01